

PCT

WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM  
Internationales BüroINTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE  
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

<b>(51) Internationale Patentklassifikation 5 :</b> C08G 18/00, C08K 5/521 C08J 9/14 // (C08G 18/00 C08G 101:00) , C08L 75:04 C08L 79:04	<b>A1</b>	<b>(11) Internationale Veröffentlichungsnummer:</b> <b>WO 92/16573</b>  <b>(43) Internationales Veröffentlichungsdatum:</b> 1. Oktober 1992 (01.10.92)
<b>(21) Internationales Aktenzeichen:</b> PCT/EP92/00524  <b>(22) Internationales Anmeldedatum:</b> 10. März 1992 (10.03.92)  <b>(30) Prioritätsdaten:</b> P 41 09 076.4    20. März 1991 (20.03.91)    DE  <b>(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US):</b> BAYER AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; Bayerwerk, D- 5090 Leverkusen (DE).  <b>(72) Erfinder; und</b> <b>(75) Erfinder/Anmelder (nur für US) :</b> WIEDERMANN, Rolf [DE/DE]; Wiesenstrasse 18, D-5068 Odenthal (DE). HEILIG, Gerhard [DE/DE]; Drosselweg 40, D-5060 Bergisch Gladbach 2 (DE). HOPPE, Martin [DE/DE]; Walter-Flex-Strasse 30, D-5090 Leverkusen (DE). WEN- DEL, Stephan [DE/DE]; Gellerstrasse 3, D-5090 Lever- kusen (DE). SCHMITZ, Wolfgang [DE/DE]; Im Kerber- rich 27C, D-5068 Odenthal/Blecher (DE).		<b>(81) Bestimmungsstaaten:</b> AT (europäisches Patent), BE (euro- päisches Patent), CA, CH (europäisches Patent), DE (europäisches Patent), DK (europäisches Patent), ES (europäisches Patent), FI, FR (europäisches Patent), GB (europäisches Patent), GR (europäisches Patent), IT (eu- ropäisches Patent), JP, KR, LU (europäisches Patent), MC (europäisches Patent), NL (europäisches Patent), SE (europäisches Patent), US.  <i>— C08K5/521 + L75/0</i>  <b>Veröffentlicht</b> <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i>  <i>— C08K5/521 + L79/04</i>  <i>— C08J9/00 + L75/04</i>  <i>— C08J9/14 B + L75/1</i>
<b>(54) Title:</b> METHOD FOR PREPARING HALOGEN-FREE HARD FOAM SUBSTANCES CONTAINING URETHANE GROUPS AND PREDOMINANTLY ISOCYANURATE GROUPS  <b>(54) Bezeichnung:</b> VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON URETHAN- UND ÜBERWIEGEND ISOCYANURAT- GRUPPEN AUFWEISENDEN HALOGENFREIEN HARTSCHAUMSTOFFEN UND IHRE VERWEN- DUNG ALS DÄMMATERIALIEN  <b>(57) Abstract</b>  Halogen-free hard foam substances containing urethane groups and predominantly isocyanurate groups are prepared by reacting a) polyisocyanates with b) compounds having a molecular weight of 400 to 10'000 and containing at least two hydrogen atoms which react with isocyanates and c) possibly compounds having a molecular weight of 32 to 399 and containing at least two hydrogen atoms which react with isocyanates in the presence of d) trimerization catalysts and e) water and/or hydrocarbons as foaming agents and f) phosphorylated fireproofing materials, possibly in the presence of g) additional foaming agents and ad- ditional process materials and additives, at a characteristic number of 80 to 400, preferably 100 to 300. All chemical compounds used, in particular the fireproofing materials and foaming agents, are halogen free. The compounds so prepared are used as insu- lating materials.  <b>(57) Zusammenfassung</b>  Urethan- und überwiegend Isocyanuratgruppen aufweisende halogenfreie Hartschaumstoffe werden durch Umsetzung von a) Polyisocyanaten mit b) Verbindungen mit mindestens zwei gegenüber Isocyanaten aktiven Wasserstoffatomen vom Mole- kulargewicht 400 bis 10.000 und c) gegebenenfalls Verbindungen mit mindestens zwei gegenüber Isocyanaten reaktionsfähigen Wasserstoffatomen und einem Molekulargewicht von 32-399, in Gegenwart von d) Trimerisierungskatalysatoren und e) Wasser und/oder Kohlenwasserstoffen als Treibmittel und f) phosphorhaltigen Flammenschutzmitteln, gegebenenfalls in Gegenwart von g) weiteren Treibmitteln und weiteren an sich bekannten Hilfs- und Zusatzstoffen bei einer Kennzahl von 80 bis 400, vorzugsweise 100 bis 300, wobei alle eingesetzten chemischen Verbindungen, insbesondere die Flammenschutzmittel und Treibmittel, halogen- frei sind, hergestellt und als Dämmaterialien verwendet.  <i>— M08G 101:00 F</i> <i>— M08G 101:00 K3</i> <i>— M08G 101:00 K5</i> <i>— M08G 101:00 P</i>		

DOC

# **LEDIGLICH ZUR INFORMATION**

Code, die zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AT	Österreich	FI	Finnland	MN	Mongolei
AU	Australien	FR	Frankreich	MR	Mauritanien
BB	Barbados	GA	Gabon	MW	Malawi
BE	Belgien	GB	Vereinigtes Königreich	NL	Niederlande
BF	Burkina Faso	GN	Guinea	NO	Norwegen
BG	Bulgarien	GR	Griechenland	PL	Polen
BJ	Benin	HU	Ungarn	RO	Rumänien
BR	Brasilien	IE	Irland	RU	Russische Föderation
CA	Kanada	IT	Italien	SD	Sudan
CF	Zentrale Afrikanische Republik	JP	Japan	SE	Schweden
CG	Kongo	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SN	Senegal
CH	Schweiz	KR	Republik Korea	SU	Soviet Union
CI	Côte d'Ivoire	LI	Liechtenstein	TD	Tschad
CM	Kamerun	LK	Sri Lanka	TC	Togo
CS	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	US	Vereinigte Staaten von Amerika
DE*	Deutschland	MC	Monaco		
DK	Dänemark	MG	Madagaskar		
ES	Spanien	ML	Mali		

5

10

Verfahren zur Herstellung von Urethan- und überwiegend Isocyanuratgruppen aufweisenden halogenfreien Hartschaumstoffen und ihre Verwendung als Dämmmaterialien.

---

15

Die vorliegende Erfindung betrifft halogenfreie, flammgeschützte Hartschaumstoffe, die Urethan- und überwiegend Isocyanuratgruppen aufweisen.

20

In der Regel werden bei der Herstellung von Polyurethan-Hartschaumstoffen verschiedene halogenhaltige Verbindungen verwendet. Dabei handelt es sich z.B. um Fluor-Chlor-Kohlenwasserstoffe, die als Treibmittel zur Ausbildung der zellularen Strukturen dienen. Des weiteren werden oft halogenhaltige chemische Verbindungen eingesetzt, um die Flammwidrigkeit der Hartschaumstoffe zu erhöhen.

25

Allgemein wird jedoch die Verarbeitung solcher halogenhaltiger Substanzen in Hartschaumstoffen als problematisch diskutiert, da deren Entsorgung durch Wiederverwertung oder durch Verbrennen der Altstoffe in Müllverbrennungsanlagen erschwert wird.

35

5 Aufgabe war es daher, ein Verfahren zur Herstellung von Hartschaumstoffen zu finden, die diese Probleme nicht aufweisen, wobei andererseits die Hartschaumstoffe aber gute Dämmeigenschaften und für Bauanwendungen geforderte Flamm-schutz-eigenschaften besitzen.

10 Solche Produkte sind bereits in der EP-A 0 308 733 beschrieben. Dabei handelt es sich um PUR-Hartschaumstoffe eines Kennzahlbereichs von 85 - 150, die vorzugsweise durch das aus der Wasser-Isocyanat-Reaktion generierte Kohlendioxid getrieben werden. Um produktions-sicher ver-  
15 arbeitet werden zu können, sind bei solchen Hartschaumstoffen Rohdichten von nicht unter 40 kg/m<sup>3</sup> üblich, da sonst die Gefahr von Schrumpf oder Schwindung besteht. Zudem zeigen die Schaumstoffe ein schlechtes Alterungsverhalten der Wärmedämmeigenschaften, hervorgerufen  
20 durch das rasche Ausdiffundieren des Kohlendioxids aus den Zellen, sowie das langsame Eindiffundieren von Luft in die Zellen. Dauerhaft gutes Dämmvermögen ist bei solchen Schaumstoffen nur dann gegeben, wenn diffusions-dichte Deckschichten verarbeitet werden.

25 Auch in EP-A 0 394 769 werden bereits halogenfreie Hartschaumstoffe beschrieben. Für die Treibreaktion wird Pentan als halogenfreier, jedoch brennbarer Kohlenwasserstoff verwendet. Daher mußten erhebliche Anstren-  
30 gungen unternommen werden, um die für Baustoffe geforderte Flammwidrigkeit zu gewährleisten. In dieser EP-A wird Dimethylmethanphosphonat (DMMP) verwendet, gegen das toxikologische Bedenken erhoben worden sind, und

35

- 3 -

5 dessen Verwendung daher vermieden werden sollte. Des  
weiteren werden bei Raumtemperatur feste Flamm-  
schutzmittel verwendet, deren Verarbeitung jedoch technische Pro-  
bleme aufwirft.

10 Es wurde auch schon versucht, ökologisch einwandfreie  
Hartschaumstoffe herzustellen, indem man die Flammwi-  
drigkeitswert durch den Einbau von Polyisocyanuratstrukturen  
erhöht. Als Treibmittel wird dabei wiederum Kohlendioxid  
aus der Wasser-Isocyanat-Reaktion generiert. Wie oben  
15 beschrieben, kann Kohlendioxid jedoch nur bei der Ver-  
arbeitung diffusionsdichter Deckschichten einen dauer-  
haft niedrigen Wärmeleitzahlwert garantieren.

Um einen dauerhaft niedrigen Wärmeleitzahlwert zu  
erhalten, ist daher notwendig, ein Zellgas zu verwenden,  
20 das permanent in der Zelle bleibt. Kohlenwasserstoffe  
besitzen diese Eigenschaft, verschlechtern jedoch die  
Flammwidrigkeit der Hartschaumstoffe beträchtlich.

Diesen sogenannten PIR-Schaumstoffen haftet oft auch der  
25 technische Nachteil an, daß sie grundsätzlich höhere  
Verarbeitungstemperaturen benötigen als PUR-Schaumstof-  
fe, um eine ausreichende Haftung an den eingesetzten  
Deckschichten zu gewährleisten.

30 Überraschend wurde nun gefunden, daß mit an sich bekann-  
ten halogenfreien Phosphorverbindungen in Rezepturen mit  
Kennzahlen zwischen 80 und 400 unter Verwendung von Koh-  
lenwasserstoffen derartige Hartschaumstoffe herstellbar  
sind.

35 Überraschend kann es sich bei den phosphorhaltigen  
Flammschutzmitteln auch um bei Raumtemperatur feste

- 4 -

5       Stoffe handeln, wenn dies durch die Lösung im Isocyanat  
in eine leicht verarbeitbare Form gebracht werden können.  
Die Lösung im Isocyanat ist der im Polyol vorzuziehen,  
da letztere aufgrund des geringeren Löslichkeits-  
produktes zu Niederschlägen und Kristallbildung führen  
kann.

10

Als erheblicher Vorteil der Lösung der Flammenschutzmittel  
im Polyisocyanat ist die gegenüber den reinen Isocyanaten  
wesentlich geringere Viskosität der Lösungen zu werten.

15

Dieses hat zur Folge, daß es erstmals möglich wird,  
hochviskose und hochfunktionelle Polyisocyanate über  
konventionelle Hochdruckanlagen zu verarbeiten:

20

- Die Reaktionskomponenten werden sehr viel inniger  
miteinander vermischt, was zu sehr feinen Zell-  
strukturen führt.

25

- Das Fließverhalten des aufsteigenden Reaktionsgemisches  
ist gleichmäßiger.

30

- Die physikalischen und brandtechnologischen Eigenschaftswerte  
der Hartschaumstoffe werden verbessert.

- Die Haftung des Hartschaumstoffes zu den eingesetzten  
Deckschichten wird verbessert.

35

Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung  
von Urethan- und überwiegend Isocyanuratgruppen aufweisenden  
halogenfreien Hartschaumstoffen durch Umsetzung von

- 5 -

- 5 a) Polyisocyanaten mit
- b) Verbindungen mit mindestens zwei gegenüber Isocyanaten aktiven Wasserstoffatomen vom Molekulargewicht 400 bis 10.000 und
- 10 c) gegebenenfalls Verbindungen mit mindestens zwei gegenüber Isocyanaten reaktionsfähigen Wasserstoffatomen und einem Molekulargewicht von 32 - 399, in Gegenwart von
- 15 d) Trimerisierungskatalysatoren und
- e) Wasser und/oder Kohlenwasserstoffen als Treibmittel und
- 20 f) phosphorhaltigen Flammenschutzmitteln, gegebenenfalls in Gegenwart von
- g) weiteren Treibmitteln und weiteren an sich bekannten Hilfs- und Zusatzstoffen
- 25 bei einer Kennzahl von 80 bis 400, vorzugsweise 100 bis 300, dadurch gekennzeichnet, daß alle eingesetzten Verbindungen, insbesondere die Flammenschutzmittel und Treibmittel, halogenfrei sind.
- 30 Erfindungsgemäß bevorzugt ist, daß
- als Kohlenwasserstoff-Treibmittel Pentan, Isopentan, Cyclopentan oder deren Mischungen verwendet
- 35 wird,

- 6 -

- 5       - die phosphorhaltigen Flammschutzmittel bei Raumtemperatur flüssig sind,
- die verwendeten phosphorhaltigen Zusatzstoffe Aryl-, Aralkyl- oder Alkylphosphate sind,
- als Aryl- bzw. Alkylphosphat Triphenylphosphat, Diphenylkresylphosphat oder Triethylphosphat oder
- 10       deren Mischungen verwendet werden
- die phosphorhaltigen bei Raumtemperatur festen Zusatzstoffe in Mengen von 1 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise 5 bis 30 Gew.-%, im Polyisocyanat gelöst werden,
- 15       - Benzyl-n-butylphthalat als Emulgator verwendet wird,
- als Emulgator ein Hydroxylgruppen aufweisender Polyether der OH-Zahl 85, hergestellt durch Ethoxylierung von Nonylphenol, verwendet wird.

20

Die Erfindung betrifft auch die Verwendung der Urethan- und überwiegend Isocyanuratgruppen aufweisenden halogenfreien Hartschaumstoffe als Dämmaterialien.

25

Die Herstellung Urethan- und vorwiegend Isocyanuratgruppen aufweisenden Schaumstoffen ist an sich bekannt und z.B. in DE-PS 11.12 285, GB-PS 11 04 394, DE-OS 15 95 844 und 17 69 023 sowie im Kunststoff-Handbuch Band VII, Polyurethane, herausgegeben von Vieweg und

30

Höchtlen, Carl Hanser Verlag München 1966 sowie in der Neuauflage dieses Buches, herausgegeben von G.Oertel, Carl Hanser Verlag München, Wien 1983, beschrieben.

35

Für die Herstellung der Schaumstoffe werden eingesetzt:



- 7 -

- 5 a) Als Ausgangskomponenten aliphatische, cycloaliphatische, araliphatische, aromatische und heterocyclische Polyisocyanate, wie sie z.B. von W.Siefken in Justus Liebigs Annalen der Chemie, 562, Seiten 75 bis 136, beschrieben werden, beispielsweise solche der Formel
- 10 
$$Q(NCO)_n$$
- n= 2-4, vorzugsweise 2-3, und
- 15 Q einen aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 2-18, vorzugsweise 6-C-Atomen, einen cycloaliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 4-15, vorzugsweise 5-10 C-Atomen, einen aromatischen Kohlenwasserstoffrest mit 6-15, vorzugsweise 6-13 C-Atomen
- 20 oder einen araliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 8-15, vorzugsweise 8-13 C-Atomen bedeuten, z.B. solche Polyisocyanate, wie sie in der DE-OS 28 32 253, Seiten 10-11, beschrieben werden. Besonders bevorzugt werden in der Regel die technisch
- 25 leicht zugänglichen Polyisocyanate, z.B. das 2,4- und 2,6- Toluyldiisocyanat, sowie beliebige Gemische dieser Isomeren ("TDI"); Polyphenylpolymethylenpolyisocyanate, wie sich durch Anilin-Formaldehyd-Kondensation und anschließende Phosgenierung hergestellt werden ("rohes MDI") und Carbodiimidgruppen, Urethangruppen, Allophanatgruppen
- 30 Isocyanuratgruppen, Harnstoffgruppen oder Biuretgruppen aufweisenden Polyisocyanate ("modifizierte Polyisocyanate"), insbesondere solche modifizierten
- 35

5 Polyisocyanat , die sich vom 2,4-und/oder 2,6-Toluylendiisocyanat bzw. vom 4,4'-und/oder 2,4'-Diphenylmethandiisocyanat ableiten.

10 b) Ausgangskomponenten sind ferner Verbindungen mit mindestens zwei gegenüber Isocyanaten reaktionsfähigen Wasserstoffatomen von einem Molekulargewicht in der Regel von 400-10.000. Hierunter versteht man neben Aminogruppen, Thiogruppen oder Carboxylgruppen aufweisende Verbindungen vorzugsweise Hydroxylgruppen aufweisende Verbindungen, insbesondere 2 bis 8 Hydroxylgruppen aufweisende Verbindungen, speziell solche vom Molekulargewicht 15 1000 bis 6000, vorzugsweise 2000 bis 6000, z.B. mindestens 2, in der Regel 2 bis 8, vorzugsweise aber 2 bis 6 Hydroxylgruppen aufweisende Polyether und Polyester sowie Polycarbonate und Polyesteramide, wie sie für die Herstellung von homogenen und von zellförmigen Polyurethanen an sich bekannt sind und wie sie z.B. in der DE-OS 28 32 253, 20 Seiten 11-18, beschrieben werden.

25 c) Gegebenenfalls sind weitere Ausgangskomponenten Verbindungen mit mindestens zwei gegenüber Isocyanaten reaktionsfähigen Wasserstoffatomen und einem Molekulargewicht von 32 bis 399. Auch in diesem Fall versteht man hierunter Hydroxylgruppen und/oder Aminogruppen und/oder Thiolgruppen und/oder Carboxylgruppen aufweisende Verbindungen, vorzugsweise Hydroxylgruppen und/oder Aminogruppen aufweisende Verbindungen, die als Kettenverlängerungsmittel oder Vernetzungsmittel dienen. 30 35

- 9 -

- 5            Diese Verbindungen weisen in der Regel 2 bis 8,  
             vorzugsweise 2 bis 4, gegenüber Isocyanaten  
             reaktionsfähige Wasserstoffatome auf. Beispiele-  
             hiefür werden in der DE-OS 28 32 253, Seiten 19-20,  
             beschrieben.
- 10        d)    Erfindungsgemäß werden die an sich bekannten  
             Trimerisierungskatalysatoren mitverwendet.
- e)    Erfindungsgemäß werden ferner phosphorhaltige,  
             halogenfreie Flammschutzmittel wie Triphenylphos-  
15        phat, Triethylphosphat, Diphenylkresylphosphat,  
             oder deren Mischungen, roter Phosphor eingesetzt.
- f)    Als Treibmittel werden Wasser und/oder Kohlen-  
             wasserstoffe, vorzugsweise C<sub>3</sub>-C<sub>7</sub>-Alkane, besonders  
20        bevorzugt Pentan, Isopentan und Cyclopentan oder  
             deren Mischungen verwendet.
- g)    Gegebenenfalls werden Hilfs- und Zusatzmittel  
             mitverwendet wie
- 25        -        weitere leicht flüchtige organische Substanzen  
             als zusätzliche Treibmittel,
- zusätzliche Katalysatoren der an sich bekann-  
30        ten Art in Mengen von bis zu 10 Gew.-%, bezo-  
             gen auf die Mengen an Komponente b) .
- oberflächenaktive Zusatzstoffe, wie Emulga-  
             toren und Schaumstabilisatoren,
- 35

5                   -     Reaktionsverzögerer, z.B. sauer reagierende  
Stoffe wie Salzsäure oder organische Säure-  
halogenide, ferner Zellregler der an sich  
bekannten Art wie Paraffine oder Fettalkohol  
oder Dimethylpolysiloxane sowie Pigmente oder  
Farbstoffe ferner Stabilisatoren gegen  
10                   Alterungs- und Witterungseinflüsse, Weich-  
macher und fungistatisch und bakteriostatisch  
wirkende Substanzen sowie Füllstoffe wie  
Bariumsulfat, Kieselgur, Ruß- oder Schlamm-  
15                   kreide.

15                   Diese gegebenenfalls mitzuverwendenden Hilfs- und  
Zusatzstoffe werden beispielsweise in der DE-OS  
27 32 292, Seiten 21-24, beschrieben.

20                   Weitere Beispiele von gegebenenfalls erfindungsgemäß  
mitzuverwendenden oberflächenaktiven Zusatzstoffen und  
Schaumstabilisatoren sowie Zellreglern, Reaktionsver-  
zögerern, Stabilisatoren, flammhemmenden Substanzen,  
Weichmachern, Farbstoffen sowie fungistatisch und  
25                   bakteriostatisch wirksamen Substanzen sowie Einzelheiten  
über Verwendungs- und Wirkungsweise dieser Zusatzmittel  
sind im Kunststoff-Handbuch, Band VII, herausgegeben  
von Vieweg und Höchtlen, Carl-Hanser-Verlag, München  
1966, z.B. auf den Seiten 103-113 beschrieben.

30                   Durchführung des Verfahrens zur Herstellung der Schaum-  
stoffe:

35                   Die Reaktionskomponenten werden nach dem an sich bekann-  
ten Einstufenverfahren, dem Präpolymerverfahren oder

- 11 -

dem Semipräpolymerverfahren zur Umsetzung gebracht,  
5 wobei man sich oft maschineller Einrichtungen bedient,  
z.B. solcher, die in der US-PS 27 64 565 beschrieben  
werden. Einzelheiten über Verarbeitungseinrichtungen,  
die auch erfindungsgemäß in Frage kommen, werden im  
Kunststoff-Handbuch, Band VII, herausgegeben von Vieweg  
10 und Höchtlen, Carl-Hanser-Verlag, München 1966, z.B. auf  
den Seiten 121 bis 205, beschrieben.

Selbstverständlich können aber auch Schaumstoffe durch  
Blockverschäumung oder nach dem an sich bekannten  
15 Doppeltransportbandverfahren hergestellt werden.

Die nach der Erfindung erhältlichen Produkte finden z.B.  
als Dämmplatten für die Dachisolierung, Stahlblechver-  
bundelemente oder Blockschaumstoffware Anwendung.  
20

25

30

35

Beispiele

5

Es wurden folgende Mischungen hergestellt:

## Polyolkomponente A

- 10 100 Gewichtsteile (GT) eines Polyolgemisches der OH-Zahl 265 mit einer Viskosität von 3100 mPa.s bei 20°C, bestehend aus:
- 15 1. 20 GT eines Polyethers der OH-Zahl 375, hergestellt durch Propoxylierung einer Mischung aus Zucker, Propylenglykol und Wasser.
  - 20 2. 30 GT eines Polyesters der OH-Zahl 210 auf Basis Adipinsäureanhydrid, Phthalsäureanhydrid, Glycerin und Propylenglykol
  - 25 3. 4 GT eines Polyesters der OH-Zahl 685, hergestellt durch Umsetzung von Phthalsäureanhydrid mit Diethylenglykol
  4. 5 GT eines Polyethers der OH-Zahl 640, hergestellt durch Umsetzung von Ethylendiamin mit einer Mischung aus Ethylenoxid und Propylenoxid
  - 30 5. 6 GT eines Polyethers der OH-Zahl 185, hergestellt durch Ethoxylierung von Propylenglykol
  6. 3 GT Glycerin
  - 35 7. 30 GT Diphenylkresylphosphat als Flammschutzmittel

- 13 -

- 5 8. 1,5 GT eines handelsüblichen Polyether-Polysiloxan-Schaumstabilisators (Tegostab B8421, Goldschmidt AG, Essen)
- 10 9. 0,5 GT eines handelsüblichen Polyether-Polysiloxan-Schaumstabilisators (Tegostab B8443, Goldschmidt AG, Essen)

#### Polyolkomponente B

15 100 GT eines Polyolgemisches der OH-Zahl 265 mit einer Viskosität von 340 mPa.s bei 20°C entsprechend der Polyolkomponente A, in der das Flammschutzmittel Diphenylkresylphosphat durch die gleiche Menge des Flammschutzmittels Triethylphosphat ersetzt wurde.

20 Die so hergestellten Polyolkomponenten A und B wurden entsprechend den in der Tabelle aufgeführten Rezepturen bei verschiedenen Kennzahlen zu Polyurethan-Hartschaumstoffen mit Polyisocyanurat-Strukturen verarbeitet.

#### 25 Polyolkomponente C

100 GT eines Polyolgemisches der OH-Zahl 185 mit einer Viskosität von 1900 mPa.S bei 25°C, bestehend aus:

- 30 1. 50 GT eines Polyesters der OH-Zahl 370 auf Basis Phthalsäureanhydrid, Adipinsäure, Ölsäure und Trimethylolpropan
- 35 2. 15 GT Benzyl-n-butylphthalat
3. 35 GT Diphenylkresylphosphat als Flammschutzmittel

- 14 -

- 5 4. 1,6 GT ines handelsüblichen Polyether-Poysiloxan-Schaumstabilisators (T gostab B 8443, Goldschmidt AG, Essen)

Polyolkomponente D

- 10 100 GT eines Polyolgemisches der OH-Zahl 185 mit einer Viskosität von 200 bei 25°C entsprechend der Polyolkomponente C, in der das Flammenschutzmittel Diphenylkresylphosphat durch die gleiche Menge des Flammschutzmittels Triethylphosphat ersetzt wurde.

- 15 Die Polyolkomponenten A und B repräsentieren typische Mischungen, wie sie zur Herstellung von Dämmplatten und Verbundelementen auf Doppeltransportbandanlagen dienen. Die Rezepturen C und D repräsentieren typische
- 20 Mischungen, wie sie zur Herstellung von Blockschaumstoff dienen.

- Aus den Ergebnissen der Tabellen ist ersichtlich, daß unabhängig von der Art des Flammenschutzmittels die Hart-
- 25 schaumstoffe mit einer Kennzahl über 200 den Anforderungen für die Klassifizierung B2 nach DIN 4102 (Kleimbrennertest) genügen. Dementgegen können die Hartschaumstoffe mit einer Kennzahl unter 200 nur in die Klasse B3 eingestuft werden.

- 30 Die Verschäumung gemäß den in den Tabellen angeführten Beispielen erfolgte in an sich bekannter Weise nach dem one-shot-Verfahren unter Verwendung der angegebenen Rezepturen.

35



Tabelle 1

Beispiele Rezepturen in Gew.-%Tln.	1 Vergleich	2 Vergleich	3 Erf.-gem.	4 Erf.-gem.	5 Vergleich	6 Vergleich	7 Erf.-gem.	8 Erf.-gem.
Polyolkomponente A	100	100	100	100	-	-	-	-
Polyolkomponente B	-	-	-	-	100	100	100	100
Dimethylcyclohexylamin	0,75	1	1,25	1,5	0,75	1	1,25	1,5
Dimethylethanolamin	0,75	1	1,25	1,5	0,75	1	1,25	1,5
25%ige Kaliumacetatlösung in Diethylenglykol	4	5	6	7	4	5	6	7
Wasser	1	2	3	4	1	2	3	4
Pentlan	10	10	10	10	10	10	10	10
Polyisocyanat (PMDI, Desmodur (R) 44P75, Bayer AG, Leverkusen)	160	220	300	380	160	220	300	380
Kennzahl	165	189	221	246	165	189	221	246
Rohdichte in kg/m <sup>3</sup>	37	35	38	38	32	32	34	33
Startzeit in s	18	15	13	12	12	10	10	10
Abbindezeit in s	48	49	46	47	41	39	41	40
Kleinbrennertest nach DIN 4102	B 3	B 3	B 2	B 2	B 3	B 3	B 2	B 2

Tabelle 2

Beispiele R zepturen in Gew.-Tln.	9 Erfindungsgemäß	10 Vergleich	11 Erfindungsgemäß
Polyolkomponente C	100	-	-
Polyolkomponente D	-	100	100
Dimethylcyclohexylamin	0,6	0,5	0,3
25%ige Kaliumacetatlösung in Diethylenglykol	2,0	1,8	1,5
Wasser	0,5	0,5	0,5
Pentan	16	11	16
Polyisocyanat (PMDI, Desmodur (R) 44P75, Bayer AG Leverkusen)	175	105	175
Kennzahl	256	160	256
Rohdichte in kg/m <sup>3</sup>	33	34	33
Startzeit in s	30	20	25
Abbindezeit in s	100	50	115
Kleinbrennertest nach DIN 4102	B 2	B 3	B 2

- 17 -

5      Ferner wurden folgende Polyol-Mischungen hergestellt:

Polyolkomponente A

100 Gew.-Teile (GT) eines Polyolgemisches der OH-Zahl  
10      386 mit einer Viskosität von ca. 7 000 mPa.s bei 20°C,  
bestehend aus:

- 15      1.      15 GT eines Polyethers der OH-Zahl 460, hergestellt  
durch Umsetzung von o-Toluyldiamin mit Ethylen-  
oxid und Propylenoxid.
2.      10 GT eines Polyethers der OH-Zahl 620, hergestellt  
durch Umsetzung von Ethylendiamin mit Propylenoxid.
- 20      3.      15 GT eines Polyethers der OH-Zahl 435, hergestellt  
durch Umsetzung von Phthalsäureanhydrid, Sorbit und  
Diethylenglykol mit Propylenoxid.
- 25      4.      10 GT eines Polyethers der OH-Zahl 300, hergestellt  
durch Umsetzung von Phthalsäureanhydrid, Diethylen-  
glykol und Ethylenoxid.
- 30      5.      10 GT eines Polyethers der OH-Zahl 210, hergestellt  
durch Umsetzung von Diethylenglykol, Adipinsäure  
und Phthalsäureanhydrid.
- 35      6.      10 GT eines Polyethers der OH-Zahl 380, hergestellt  
durch Umsetzung von Adipinsäure, Phthalsäureanhy-  
drid, Ölsäure und Trimethylolpropan.

- 18 -

5        7.    12 GT eines Polyethers der OH-Zahl 380, hergestellt  
         durch Umsetzung von Trimethylolpropan mit Propylen-  
         oxid.

8.    3 GT Glycerin.

10     9.    5 GT n-Butylbenzylphthalat

10.   10 GT Diphenylkresylphosphat als Flammschutzmit-  
         tel.

15     Polyolkomponente B

100 GT eines Polyolgemisches der OH-Zahl 155 mit einer  
Viskosität von ca. 550 mPa.s bei 25°C, bestehend aus:

20     1.    55 GT eines Polyethers der OH-Zahl 45, hergestellt  
         durch Umsetzung von Trimethylolpropan mit Propylen-  
         oxid und Ethylenoxid.

25     2.    15 GT eines Polyethers der OH-Zahl 865, hergestellt  
         durch Umsetzung von Trimethylolpropan mit Propylen-  
         oxid.

3.    15 GT n-Butylbenzylphthalat

30     4.    15 GT Diphenylkresylphosphat als Flammschutzmit-  
         tel.

35

Polyolkomponente C

5

100 GT eines Polyolgemisches der OH-Zahl 203 mit einer Viskosität von ca. 600 mPa.s bei 25°C, bestehend aus:

- 10 1. 30 GT eines Polyethers der OH-Zahl 45, hergestellt durch Umsetzung von Trimethylolpropan mit Propylenoxid und Ethylenoxid.
- 15 2. 30 GT eines Polyethers der OH-Zahl 56, hergestellt durch Umsetzung von Propylenglykol mit Propylenoxid.
- 20 3. 20 GT eines Polyethers der OH-Zahl 865, hergestellt durch Umsetzung von Trimethylolpropan mit Propylenoxid.
4. 20 GT Diphenylkresylphosphat als Flammschutzmittel.

25

Zudem wurden folgende Isocyanatkomponenten durch Erhitzen eines handelsüblichen Isocyanats auf 50°C bis 70°C, Zumischen der entsprechenden Menge Flammschutzmittel und Abkühlen des Gemisches hergestellt:

Isocyanatkomponente I

30

10 GT Triphenylphosphat werden in 100 GT Polyisocyanat (®Desmodur 44V70; Bayer AG, Leverkusen) gelöst.

35

- 20 -

Isocyanatkomponente II

5

10 GT Triphenylphosphat werden in 100 GT Polyisocyanat  
(®Desmodur 44P75; Bayer AG, Leverkusen) gelöst.

Isocyanatkomponente III

10

10 GT Triphenylphosphat werden in 100 GT Polyisocyanat  
(®Desmodur VP.PU 1194; Bayer AG, Leverkusen) gelöst.

Isocyanatkomponente IV

15

30 GT Triphenylphosphat werden in 100 GT Polyisocyanat  
(®Desmodur VP.PU 1194; Bayer AG, Leverkusen) gelöst.

20

Die so hergestellten Isocyanatkomponenten wiesen fol-  
gende Eigenschaften auf:

Tabelle 3

25

30

35

Eigenschaft	Isocyanatkomponente			
	I	II	III	IV
Gehalt an Flammschutz- mitteln in Gew.-%	9,1	9,1	9,1	23
Viskosität in mPa.s bei 20° C	660	305	2.070	740
bei 25° C	410	130	1.180	470
Dichte in g/cm <sup>3</sup> bei 20° C	1,245	1,247	1,251	1,247
bei 25° C	1,241	1,243	1,246	1,242
NCO-Gehalt in %	27,7	24,9	26,5	22,5

- 21 -

Gegenüber den handelsüblichen Isocyanaten (Tabelle 4)

5 weisen die erfindungsgemäßen Isocyanatkomponenten erheblich geringere Viskositäten auf. Der Zusatz von Triphenylphosphat zum PU 1194 gestattet erstmalig dessen Verarbeitung auf Hochdruckanlagen.

10 Tabelle 4

	44V70	44P75	PU 1194
15 Viskosität in mPa.s			
bei 20°C	1.170	1.180	4.860
bei 25°C	680	710	2.490

20 Gegenüber den handelsüblichen Isocyanaten steigt die Löslichkeit von Pentan bei den Isocyanatkomponenten I bis IV um 10 bis 30 %.

25 Polyol- und Isocyanatkomponenten sowie die handelsüblichen Isocyanate repräsentieren typische Produkte, wie sie zur Herstellung von Hartschaumstoff-Dämmplatten oder Verbundelementen auf Doppeltransportbandanlagen oder zur Herstellung von Blockschaumstoffen dienen.

30 Verschäumungsrezepturen, -bedingungen und Ergebnisse sind in den folgenden Tabellen 5 bis 8 aufgeführt. Diese behandeln im Einzelnen:

Tabelle 5: Halogenfreie, Pentan-getriebene B2-Hartschaumstoffe, Kennzahl ca. 130 und 150.

35

5      Tabelle 6: Halogenfreie, Wasser-(CO<sub>2</sub>)-getriebene B2-Hartschaumstoffe, Kennzahl ca. 250.

Tabelle 7: Halogenfreie, Pentan-getriebene B2-Hartschaumstoffe, Kennzahl ca. 250.

10      Tabelle 8: Halogenfreie, Pentan-getriebene B2-Hartschaumstoffe, Kennzahl ca. 300.

Aus den Tabellen geht folgendes hervor:

15      Der Zusatz von Flammenschutzmittel zum Polyol gelingt nicht, da der Feststoff sich entweder bei Raumtemperatur nicht löst, oder - wenn im erhitzten Polyol gelöst - beim Abkühlen wieder auskristallisiert. Überraschenderweise wurde gefunden, daß die Lösung erfindungsgemäßer  
20      Mengen Triphenylphosphat im Isocyanat phasenstabil ist.

Aus den Ergebnissen ist weiterhin ersichtlich, daß die erfindungsgemäß hergestellten Hartschaumstoffe - unabhängig von der Kennzahl - den Anforderungen für die  
25      Klassifizierung B2 nach DIN 4102 (Kleinbrennertest) genügen. Die Vergleichsbeispiele hingegen können nur in die Klasse B3 eingestuft werden.

30

35



Tabelle 5

Beispiele Rezeptur in GT	12 Vergleich	13 Vergleich	14 Erf.-gem.	15 Erf.-gem.	16 Vergleich	17 Vergleich	18 Erf.-gem.	19 Erf.-gem.
Polyolkomponente A	100	100	100	100	100	100	100	100
Dimethylcyclohexylamin	0,2	0,2	0,2	0,3	0,3	0,3	0,45	0,45
Kaliumacetat-Lösung (1)	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5
Stabilisator (2)	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
iso-Pentan (3)	8	-	8	8	-	8	-	-
n-Pentan (3)	-	8	-	-	8	-	8	8
Triphenylphosphat	-	-	50*	-	-	-	56*	-
Desmodur VP.PU 1194	173	173	-	-	200	200	-	-
Isocyanatkomponente IV	-	-	-	220	-	-	-	245
Kennzahl	130	130	-	130	150	150	-	150
Rohdichte in kg/m <sup>3</sup>	39	38,5	-	45	43	43,5	-	48
Abbindezeit in s	45	45	-	48	45	45	-	47
Aushärtung	ausr. bis befr.	ausr. bis befr.	-	befr.	ausr. bis befr.	ausr. bis befr.	-	befr.
Formänderung in % 24h bei 100°C	-0,65	-0,62	-	-0,70	-0,50	-0,60	-	-0,70
Kleimbrennertest nach DIN 4102, Klasse	B3	B3	-	B2	B3	B3	-	B2
mittlere Flammenhöhe in mm	245	240	-	140	210	210	-	135

1) 40 Xige wässrige Kaliumacetat-Lösung

2) Stabilisator VP AC 3279 (Bayer AG, Leverkusen)

3) technische Ware, ca. 97 bis 98 % isomerenrein

\* Flammenschutzmittel kristallisiert aus der Polyolabmischung

- 24 -

Tabelle 6

5

10

15

20

Beispiele Rezeptur in GT	20 Vergleich	21 Vergleich	22 Erf.-gem.
Polyolkomponente B	100	100	100
Dimethylcyclohexylamin	0,6	0,6	0,8
Kaliumacetat-Lösung (1)	4,5	4,5	4,5
Stabilisator (2)	1,5	1,5	1,5
Triphenylphosphat	-	23*	-
Desmodur 44P75	229	-	-
Isocyanatkomponente II	-	-	257
Kennzahl	250	-	250
Rohdichte in kg/m <sup>3</sup>	50	-	55
Abbindezeit in s	40	-	40
Aushärtung	weiche Randzone	-	befr.
Formänderung in %			
24h bei 100°C	-1,05	-	-0,82
24h bei 130°C	-1,23	-	-1,38
Kleimbrennertest nach DIN 4102, Klasse	B3	-	B2
mittlere Flammenhöhe in mm	170	-	100

25

- 1) 33 %ige wässrige Kaliumacetat-Lösung
  - 2) Stabilisator OS 50 (Bayer AG, Leverkusen)
- \* Flammenschutzmittel kristallisiert aus

30

35

- 25 -

Tabelle 7

5	Beispiele Rezeptur in GT	23 Vergl.	24 Erf.- gem.	25 Vergl.	26 Erf.- gem.
	Polyolkomponente B	100	100	100	100
	Dimethylcyclohexylamin	1,3	1,6	2,0	2,2
	Kaliumacetat-Lösung(1)	4,5	4,5	4,5	4,5
10	Stabilisator (2)	1,5	1,5	1,5	1,5
	iso- od. n-Pentan	10	10	10	10
	Desmodur 44V70	207	-	-	-
	Desmodur 44P75	-	-	229	-
	Isocyanatkomponente I	-	232	-	-
	Isocyanatkomponente II	-	-	-	257
15	Kennzahl	250	250	250	250
	Rohdichte in kg/m <sup>3</sup>	31	33,5	31,5	34
	Abbindezeit in s	41	40	40	40
	Aushärtung	weiche Randz.	gut	ausr.	befr.
20	Formänderung in %				
	24h bei 100° C	-0,78	-0,84	-0,68	-0,76
	24h bei 130° C	-1,10	-1,20	-1,21	-1,22
	Kleinbrennertest nach DIN 4102, Klasse	B3	B2	B3	B2
	mittlere Flammenhöhe in mm	200	140	>200	140

25

- 1) 33 %ige wässrige Kaliumacetat-Lösung
- 2) Stabilisator OS 50 (Bayer AG, Leverkusen)

30

35

Tabelle 8

5	Beispiele Rezeptur in GT	27 Vergl.	28 Vergl.	29 Erf.- gem.	30 Erf.- gem.
10	Polyolkomponente C	100	100	100	100
	Dimethylcyclohexylamin	1,7	1,7	2,0	2,5
	Kaliumacetat-Lösung(1)	4,5	4,5	4,5	4,5
	Stabilisator (2)	2,0	2,0	2,0	2,0
	iso-Pentan (3)	12	-	-	14
	n-Pentan (3)	-	12	14	-
	Desmodur 44V70	271	271	-	-
	Isocyanatkomponente I	-	-	314	-
	Isocyanatkomponente II	-	-	-	349
15	Kennzahl	300	300	300	300
	Rohdichte in kg/m <sup>3</sup>	35	36	37	39
	Abbindezeit in s	40	40	40	40
	Aushärtung	ausr. Randz.	ausr.	befr.	gut
20	Formänderung in %				
	24h bei 100° C	-0,65	-0,62	-0,84	-0,72
	24h bei 130° C	-1,04	-0,80	-1,19	-0,98
	Kleinbrennertest nach DIN 4102, Klasse	B3	B3	B2	B2
	mittlere Flammenhöhe in mm	165	155	115	125

25

- 1) 33 %ige wässrige Kaliumacetat-Lösung
- 2) Stabilisator OS 50 (Bayer AG, Leverkusen)
- 3) technische Ware ca. 97 bis 98 % isomerenrein

30

35

Patentansprüche

5

1. Verfahren zur Herstellung von Urethan- und überwiegend Isocyanuratgruppen aufweisenden halogenfreien Hartschaumstoffen durch Umsetzung von

10

a) Polyisocyanaten mit

b) Verbindungen mit mindestens zwei gegenüber Isocyanaten aktiven Wasserstoffatomen vom Molekulargewicht 400 bis 10.000 und

15

c) gegebenenfalls Verbindungen mit mindestens zwei gegenüber Isocyanaten reaktionsfähigen Wasserstoffatomen und einem Molekulargewicht von 32-399, in Gegenwart von

20

d) Trimerisierungskatalysatoren und

e) Wasser und/oder Kohlenwasserstoffen als Treibmittel und

25

f) phosphorhaltigen Flammenschutzmitteln, gegebenenfalls in Gegenwart von

g) weiteren Treibmitteln und weiteren an sich bekannten Hilfs- und Zusatzstoffen

30

bei einer Kennzahl von 80 bis 400, vorzugsweise 100 bis 300, dadurch gekennzeichnet, daß alle eingesetzten Verbindungen, insbesondere die Flammschutzmittel und Treibmittel, halogenfrei sind.

35

- 5           2.    Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet,  
daß es sich bei d n verwendeten phosphorhaltigen  
Zusatzstoffen um Aryl-, Aralkyl- oder Alkylphos-  
phate handelt.
- 10           3.    Verfahren gemäß Anspruch 1 und 2, dadurch gekenn-  
zeichnet, daß als Aryl- bzw. Alkylphosphate Triphe-  
nylphosphat, Diphenylkresylphosphat oder Triethyl-  
phosphat oder deren Mischungen verwendet werden.
- 15           4.    Verfahren gemäß Anspruch 1 bis 3, dadurch gekenn-  
zeichnet, daß die bei Raumtemperatur festen phos-  
phorhaltigen Zusatzstoffe in Mengen von 1 bis 50  
Gew.-%, vorzugsweise 5 bis 30 Gew.-%, im Polyiso-  
cyanat gelöst werden.
- 20           5.    Verfahren gemäß Anspruch 1 bis 3, dadurch gekenn-  
zeichnet, daß die phosphorhaltigen Flammenschutzmit-  
tel bei Raumtemperatur flüssig sind.
- 25           6.    Verfahren gemäß Anspruch 1 bis 5, dadurch gekenn-  
zeichnet, daß als Kohlenwasserstoff-Treibmittel  
Pentan und/oder Isopentan und/oder Cyclopentan  
verwendet wird.
- 30           7.    Verfahren gemäß Ansprüchen 1 bis 6, dadurch gekenn-  
zeichnet, daß Benzyl-n-butylphthalat als Emulgator  
verwendet wird.
- 35           8.    Verfahren gemäß Ansprüchen 1 bis 6, dadurch gekenn-  
zeichnet, daß als Emulgator ein Hydroxylgruppen  
aufweisender Polyether der OH-Zahl 85, hergestellt

- 29 -

5 durch Ethoxylierung von Nonylphenol, verwendet  
wird.

9. Verwendung der gemäß Ansprüchen 1 bis 8 erhält-  
lichen Urethan- und überwiegend Isocyanuratgruppen  
aufweisenden Hartschaumstoffe als Dämmaterialien.  
10

15

20

25

30

35





# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No PCT/EP 92/00524

<b>I. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> (if several classification symbols apply, indicate all) <sup>6</sup>		
According to International Patent Classification (IPC) or to both National Classification and IPC Int.Cl. <sup>5</sup> C08G18/00; C08K5/521; C08J9/14; //(C08G18/00, 101:00), C08L75:04, C08L79:04		
<b>II. FIELDS SEARCHED</b>		
Minimum Documentation Searched <sup>7</sup>		
Classification System <sup>1</sup>	Classification Symbols	
Int.Cl. <sup>5</sup> C08G ; C08K ; C08J		
Documentation Searched other than Minimum Documentation to the Extent that such Documents are Included in the Fields Searched <sup>8</sup>		
<b>III. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT <sup>9</sup></b>		
Category <sup>10</sup>	Citation of Document, <sup>11</sup> with indication, where appropriate, of the relevant passages <sup>12</sup>	Relevant to Claim No. <sup>13</sup>
X	EP,A,0 308 733 (BAYER) 29 March 1989 cited in the application see claims 1,4 see page 2, line 30 - page 3, line 36 see page 4, line 2 - line 5 ---	1-3
A	EP,A,0 151 401 (BAYER) 14 August 1985 see claims 1,3 see page 4, line 4 - line 14 see page 10, line 4 - line 13 ---	1
A	EP,A,0 394 769 (H.W.HUETZEN) 31 October 1990 cited in the application see claims 1-3,6-9 see page 3, line 23 - line 40 ---	1
-/--		
<div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <div style="width: 45%;"> <p><sup>10</sup> Special categories of cited documents:</p> <p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> </div> <div style="width: 45%;"> <p>"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step</p> <p>"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.</p> <p>"&amp;" document member of the same patent family</p> </div> </div>		
<b>IV. CERTIFICATION</b>		
Date of the Actual Completion of the International Search	Date of Mailing of this International Search Report	
29 May 1992 (29-05-92)	10 June 1992 (10-06-92)	
International Searching Authority	Signature of Authorized Officer	
EUROPEAN PATENT OFFICE		

## III. D CUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT (CONTINUED FROM THE SECOND SHEET)

Category *	Citation of Document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to Claim No
A	FR,A,2 147 981 (BAYER) 16 March 1973 see claims 1-3 see page 3, line 9 - line 25 see page 3, line 30 - line 33 ---	1
A	US,A,4 417 001 (G.R.SVOBODA ET AL.) 22 November 1983 see claims 1,4,6,7 ---	1
P,X	EP,A,0 463 493 (BAYER) 2 January 1992 see claims 1-6 see page 3, line 19 - line 32 -----	1

**ANNEX TO THE INTERNATIONAL SEARCH REPORT  
ON INTERNATIONAL PATENT APPLICATION NO. EP 9200524  
SA 57124**

This annex lists the patent family members relating to the patent documents cited in the above-mentioned international search report. The members are as contained in the European Patent Office EDP file on  
The European Patent Office is in no way liable for these particulars which are merely given for the purpose of information. 29/05/92

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP-A-0308733	29-03-89	DE-A- 3868202	12-03-92
EP-A-0151401	14-08-85	DE-A- 3402310	25-07-85
		CA-A- 1242821	04-10-88
		US-A- 4575520	11-03-86
EP-A-0394769	31-10-90	DE-C- 3933705	13-12-90
		DE-A- 3936227	02-05-91
		DE-A- 4003718	14-08-91
		AU-A- 5406590	16-11-90
		CA-A- 2031218	25-10-90
		WO-A- 9012841	01-11-90
		JP-T- 3505599	05-12-91
FR-A-2147981	11-03-73	AT-B- 323431	10-07-75
		AU-B- 462026	12-06-75
		AU-A- 4406272	03-01-74
		BE-A- 785783	03-01-73
		DE-A- 2132934	18-01-73
		GB-A- 1381190	22-01-75
		NL-A- 7207551	04-01-73
US-A-4417001	22-11-83	EP-A- 0104736	04-04-84
		JP-A- 59075920	28-04-84
EP-A-0463493	02-01-92	DE-A- 4020255	02-01-92
		CA-A- 2045218	27-12-91
		US-A- 5084485	28-01-92



<b>I. KLASSEFIZKATION DES ANMELDUNGS-GE-GENSTANDS</b> (bei mehreren Klassifikations- symbolen sind alle anzugeben) <sup>6</sup>		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC		
Int.Kl. 5 C08G18/00; C08K5/521; C08J9/14; //(C08G18/00, 101:00), C08L75:04, C08L79:04		
<b>II. RECHERCHIERTE SACH-GE-BIETE</b>		
Recherchierter Mindestprüfstoff <sup>7</sup>		
Klassifikations-system	Klassifikations-symbole	
Int.Kl. 5	C08G ; C08K ; C08J	
Recherchierte nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Sachgebiete fallen <sup>8</sup>		
<b>III. EINSCHLAGIGE VERÖFFENTLICHUNGEN</b> <sup>9</sup>		
Art. <sup>o</sup>	Kennzeichnung der Veröffentlichung <sup>11</sup> , soweit erforderlich unter Angabe der maßgeblichen Teile <sup>12</sup>	Betr. Anspruch Nr. <sup>13</sup>
X	EP,A,0 308 733 (BAYER) 29. März 1989 in der Anmeldung erwähnt siehe Ansprüche 1,4 siehe Seite 2, Zeile 30 - Seite 3, Zeile 36 siehe Seite 4, Zeile 2 - Zeile 5 ---	1-3
A	EP,A,0 151 401 (BAYER) 14. August 1985 siehe Ansprüche 1,3 siehe Seite 4, Zeile 4 - Zeile 14 siehe Seite 10, Zeile 4 - Zeile 13 ---	1
A	EP,A,0 394 769 (H.W.HUETZEN) 31. Oktober 1990 in der Anmeldung erwähnt siehe Ansprüche 1-3,6-9 siehe Seite 3, Zeile 23 - Zeile 40 --- -/-	1
<p><sup>o</sup> Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen <sup>10</sup> :</p> <p>"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist</p> <p>"E" Älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist</p> <p>"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)</p> <p>"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht</p> <p>"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist</p> <p>"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist</p> <p>"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden</p> <p>"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist</p> <p>"&amp;" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist</p>		
<b>IV. BESCHEINIGUNG</b>		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Abschließungsdatum des internationalen Recherchenberichts	
29. MAI 1992	10. 06. 92	
Internationale Recherchenbehörde	Unterschrift des bevollmächtigten Bediensteten	
EUROPAISCHES PATENTAMT	VAN PUymbroEck M. A. <i>Van Puymbroeck</i>	

III. EINSCHLAGIGE VERÖFFENTLICHUNGEN (Fortsetzung von Blatt 2)		
Art °	Kennzeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der maßgeblichen Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	FR,A,2 147 981 (BAYER) 16. März 1973 siehe Ansprüche 1-3 siehe Seite 3, Zeile 9 - Zeile 25 siehe Seite 3, Zeile 30 - Zeile 33 ---	1
A	US,A,4 417 001 (G.R.SVOBODA ET AL.) 22. November 1983 siehe Ansprüche 1,4,6,7 ---	1
P,X	EP,A,0 463 493 (BAYER) 2. Januar 1992 siehe Ansprüche 1-6 siehe Seite 3, Zeile 19 - Zeile 32 ---	1

# ANHANG ZUM INTERNATIONALEN RECHERCHENBERICHT ÜBER DIE INTERNATIONALE PATENTANMELDUNG NR.

EP 9200524  
SA 57124

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten internationalen Recherchenbericht angeführten Patentdokumente angegeben.

Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am  
Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

29/05/92

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP-A-0308733	29-03-89	DE-A- 3868202	12-03-92
EP-A-0151401	14-08-85	DE-A- 3402310	25-07-85
		CA-A- 1242821	04-10-88
		US-A- 4575520	11-03-86
EP-A-0394769	31-10-90	DE-C- 3933705	13-12-90
		DE-A- 3936227	02-05-91
		DE-A- 4003718	14-08-91
		AU-A- 5406590	16-11-90
		CA-A- 2031218	25-10-90
		WO-A- 9012841	01-11-90
		JP-T- 3505599	05-12-91
FR-A-2147981	11-03-73	AT-B- 323431	10-07-75
		AU-B- 462026	12-06-75
		AU-A- 4406272	03-01-74
		BE-A- 785783	03-01-73
		DE-A- 2132934	18-01-73
		GB-A- 1381190	22-01-75
		NL-A- 7207551	04-01-73
US-A-4417001	22-11-83	EP-A- 0104736	04-04-84
		JP-A- 59075920	28-04-84
EP-A-0463493	02-01-92	DE-A- 4020255	02-01-92
		CA-A- 2045218	27-12-91
		US-A- 5084485	28-01-92

EPO FORM P003

